

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-3030

(P2003-3030A)

(43) 公開日 平成15年1月8日 (2003.1.8)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テームト* (参考) |
|--------------------------------------|------|---------------|-------------|
| C 0 8 L 33/00 | | C 0 8 L 33/00 | 4 J 0 0 2 |
| C 0 8 F 2/24 | | C 0 8 F 2/24 | A 4 J 0 1 1 |
| | | | Z 4 J 0 2 6 |
| 2/44 | | 2/44 | C 4 J 0 2 7 |
| 283/12 | | 283/12 | 4 J 0 3 8 |
| 審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 19 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願2001-186444 (P2001-186444)

(22) 出願日 平成13年6月20日 (2001.6.20)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 田守 功二

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72) 発明者 仕田 裕貴

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(74) 代理人 100085224

弁理士 白井 重隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水系分散体

(57) 【要約】

【課題】 従来公知の方法では得られなかった耐候性／密着性バランス、耐ブロッキング性／耐凍害性バランスに優れ、水系コーティング剤として有用な水系分散体を得ること。

【解決手段】 水性媒体中に、(A) $(R^1)_n - (Si) - (OR^2)_n$ (式中、 R^1 は同一または異なり、水素原子、フェニル基または炭素数1～8の1価の有機基、 R^2 は同一または異なり、水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～6のアシル基、 n は2～4の整数である。) で表されるオルガノシランの加水分解・縮合物からなるポリオルガノシロキサン (完全加水分解縮合物換算) 5～80重量部、および (B) ガラス転移点が $-20^{\circ}C \sim 80^{\circ}C$ のアクリル系ポリマー95～20重量部 [ただし、(A) + (B) = 100重量部] を含有し、かつ (A) 成分 (完全加水分解縮合物換算) の重量部 x と (A) 成分を構成する上記一般式の n が下記式を満たす、ポリオルガノシロキサン／アクリル系ポリマー複合粒子が分散してなる水系分散体。

$$(-0.005x + 2.6) \leq n \leq (-0.005x +$$

3.3)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水性媒体中に、(A) 下記一般式(1)
 $(R^1)_n - (Si) - (OR^2)_m \cdots (1)$

(式中、 R^1 は同一または異なり、水素原子、フェニル基または炭素数1~8の1価の有機基、 R^2 は同一または異なり、水素原子、炭素数1~5のアルキル基または炭素数1~6のアシル基、 n は2~4の整数である。)で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解分解物および該オルガノシランの縮合物の群から選ば*

$$(-0.005x + 2.6) \leq n \leq (-0.005x + 3.3)$$

【請求項2】 水性媒体中で、(A') 一般式(1)で表されるオルガノシラン、その加水分解物およびその縮合物の群から選ばれた少なくとも1種、(B') 上記(B) アクリル系ポリマーを構成するアクリル系単量体を含むラジカル重合性単量体成分、ならびに(C) 乳化剤を混合してエマルジョン化するとともに、(A') 成分の加水分解・縮合を進めたのち、エマルジョンの平均粒子径を0.5 μm以下に微細化し、次いで、(D) ラジカル重合開始剤を加えて、(B') 単量体成分をラジカル重合することにより得られる請求項1記載の水系分散体。

【請求項3】 上記(B') 単量体成分が、ジアルキルアミド基を有するラジカル重合性単量体、ジアルキルアミノ基を含有するラジカル重合性単量体およびポリオキシエチレン基を有するラジカル重合性単量体の群から選ばれた少なくとも1種を含む請求項2記載の水系分散体。

【請求項4】 (C) 乳化剤として、ポリオキシエチレン鎖を有する反応性乳化剤を含む請求項2または3記載の水系分散体。

【請求項5】 エマルジョン化に際し、さらに(E) 實質的に水に不溶の光安定剤を存在させる請求項2~4いずれか1項記載の水系分散体。

【請求項6】 エマルジョン化に際し、さらに(F) ポリスチレン換算の重量平均分子量が1,000~10,000のポリ(メタ)アクリレートが存在させる請求項2~5いずれか1項記載の水系分散体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水系分散体に関し、さらに詳細には、従来公知の方法では得られなかった耐候性/密着性バランス、耐ブロッキング性/耐凍害性バランスに優れた、水系コーティング剤として有用な水系分散体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、環境問題を背景として水系のコーティング剤は、様々な分野で使用されており、その適用範囲は拡大の一途をたどっているが、それに伴い、コーティング剤に対する要求性能もますます高度化して

*れた少なくとも1種から得られるポリオルガノシロキサン(完全加水分解縮合物換算)5~80重量部、および(B) ガラス転移点が-20℃~80℃のアクリル系ポリマー95~20重量部〔ただし、(A)+(B)=100重量部〕を含有し、かつ(A)成分(完全加水分解縮合物換算)の重量部 x と(A)成分を構成する上記一般式(1)の n が下記式(2)を満たす、ポリオルガノシロキサン/アクリル系ポリマー複合粒子が分散した水系分散体。

$$\cdots (2)$$

いる。近年では、耐候性、密着性、耐ブロッキング性、耐凍害性などの性能バランスに優れ、かつ低コストのコーティング剤が求められている。これらの要求を満たす手段として、特開平3-45628号公報に開示されたポリオルガノシロシサンと有機重合体成分を複合化させたポリオルガノシロシサン複合重合体粒子が広く用いられるようになった。しかしながら、一般にポリオルガノシロシサン複合重合体粒子中のポリオルガノシロキサン成分を増加させると、耐候性は向上するものの基材への密着性が低下し、さらにポリオルガノシロキサン中の架橋度を増加させると、耐ブロッキング性は向上するものの耐凍害性が低下するという問題がある。

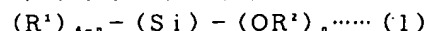
【0003】また、充分な耐候性を得るために充分量のポリオルガノシロシサンを複合化する方法としては、例えば、特開平10-183064号公報に開示された、シラノール基含有シリコン樹脂を予め合成し、溶剤を除去してからラジカル重合性単量体に溶解して乳化重合する方法がある。また、特開2000-53919号公報に開示されたテトラアルコキシシランの縮合物を予め合成し、溶剤を除去してからラジカル重合性単量体に溶解してミニエマルジョン重合する方法がある。ところが、これらの方法は、オルガノシランの合成、溶剤の除去、単量体への溶解、ラジカル重合と重合製造プロセスが複雑で、製造コストが高くなるという欠点がある。また、いわゆるシリコンマクロモノマーと呼ばれるラジカル重合性官能基を有するポリオルガノシロキサンを使用する方法は、シリコンマクロモノマーが高価であるため、一般に普及するには至っていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来公知の方法では得られなかった耐候性/密着性バランス、耐ブロッキング性/耐凍害性バランスに優れた、水系コーティング剤として有用な水系分散体を得ることを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、水性媒体中に、(A) 下記一般式(1)



(式中、 R^1 は同一または異なり、水素原子、フェニル

基または炭素数1～8の1価の有機基、 R^2 は同一または異なり、水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～6のアシル基、 n は2～4の整数である。)で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解分解物および該オルガノシランの縮合物の群から選ばれた少なくとも1種から得られるポリオルガノシロキサン(完全加水分解縮合物換算)5～80重量部、および*

$$(-0.005x+2.6) \leq n \leq (-0.005x+3.3)$$

本発明の水系分散体は、水性媒体中で、(A')一般式(1)で表されるオルガノシラン、その加水分解物およびその縮合物の群から選ばれた少なくとも1種、

(B')上記(B)アクリル系ポリマーを構成するアクリル系単量体を含むラジカル重合性単量体成分、ならびに(C)乳化剤を混合してエマルジョン化するとともに、(A')成分の加水分解・縮合を進めたのち、エマルジョンの平均粒子径を0.5 μ m以下に微細化し、次いで、(D)ラジカル重合開始剤を加えて、(B')単量体成分をラジカル重合する(以下「ミニエマルジョン重合」ともいう)ことにより得られる。上記(B')単量体成分には、ジアルキルアミド基を有するラジカル重合性単量体、ジアルキルアミノ基を含有するラジカル重合性単量体およびポリオキシエチレン基を有するラジカル重合性単量体の群から選ばれた少なくとも1種を含むものが好ましい。また、上記(C)乳化剤としては、ポリオキシエチレン鎖を有する反応性乳化剤を含むものが好ましい。さらに、上記のエマルジョン化に際し、さらに(E)実質的に水に不溶の光安定剤を存在させてもよい。また、上記のエマルジョン化に際し、さらに(F)ポリスチレン換算の重量平均分子量が1,000～10,000のポリ(メタ)アクリレートが存在させてもよい。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の水系分散体は、ポリオルガノシロキサンとして限られた範囲のシロキサン架橋度を有するオルガノシランの加水分解縮合物をそのシロキサン架橋度に応じた限られた含有量のアクリル系ポリマーと複合化することにより、従来公知の方法では得られなかった耐候性/密着性バランス、耐ブロッキング性/耐凍害性バランスに優れるという利点を有する。

【0007】また、その製造方法として、アクリル系単量体を主成分とするラジカル重合性単量体成分(以下「ラジカル重合性単量体」ともいう)をオルガノシランの加水分解・縮合物、乳化剤の存在下、水性媒体中においてミニエマルジョン重合することにより、従来公知の方法では得られなかった以下の利点を有する。

(1)ラジカル重合性単量体のラジカル重合中にオルガノシロキサン(完全加水分解縮合物換算)の加水分解・縮合反応が進まないため、ラジカル重合中に加水分解反応の副生物であるアルコールの濃度変化がなく、あるいは、ラジカル重合中にシロ

* (B) ガラス転移点が -20°C ～ 80°C のアクリル系ポリマー95～20重量部(ただし、(A)+(B)=100重量部)を含有し、かつ(A)成分(完全加水分解縮合物換算)の重量部 x と(A)成分を構成する上記一般式(1)の n が下記式(2)を満たす、ポリオルガノシロキサン/アクリル系ポリマー複合粒子が分散してなる水系分散体に関する。

..... (2)

10 キサンの縮合反応による疎水性オルガノシロキサンの濃度変化が少なく、よって、比較的多量のポリオルガノシロキサンを含んでいてもラジカル重合中の反応安定性が良好である。

(2)エマルジョン粒子中で、シロキサン成分である(A)成分の存在下にラジカル重合性単量体が重合するため、シロキサン成分がアクリル系ポリマー中に極めて微分散した構造、または、シロキサン成分とアクリル系ポリマーが相互貫入網目構造(IPN)を形成する。その結果、シロキサン成分として相互溶解性に劣るメチル系シリコン樹脂を使用しても、透明性に優れた被膜が形成され、両樹脂の特性上の不足点も補完される。特に、硬度、耐薬品性、耐候性に富むシリコン樹脂を多量に含有できるため、形成される被膜は、造膜性に優れ、耐擦傷性、耐候性、耐薬品性などの特性が良好で、可撓性の良好な均一な硬化被膜を与える。

(3)エマルジョン粒子中では、ポリマーどうしが無溶剤状態で共存するため、シロキサン成分中の縮合活性に富むシラノール基の自由度が制限を受ける。その結果、シラノール基の縮合が抑制され、良好な保存安定性が得られる。

(4)シロキサン成分(シリコン樹脂)中に特定構造のシラノール基を一定量以上含有させるため、エマルジョン粒子中でシラノール基が良好な状態で拘束される一方、その高い硬化活性が温存され、比較的低温でも優れた硬化性が確保される。また、加水分解性シラン化合物として、ジアルコキシシラン類などの特定構造のシラノール基を多く含ませることにより、直鎖状構造が多くなり、被膜に可撓性と硬度という相反する特性を同時に付与できる。

40 (5)通常の乳重合では重合時に導入できないような、水に溶解しにくい光安定剤をミニエマルジョン重合により本発明の複合粒子中に導入することができ、結果として耐候性の優れた塗膜を形成することができる。

【0008】さらに、本発明の水系分散体において、耐候性/密着性バランス、耐ブロッキング性/耐凍害性バランスを向上させるために、以下の方法が特に有効であることを発見した。

(1)本発明の複合粒子中にラジカル重合性単量体として、特定の官能基を有するラジカル重合性単量体を共重合することにより、耐ブロッキング性を低下させること

なく耐凍害性に優れた塗膜を形成することができる。

(2) 本発明のミニエマルジョン重合時に、乳化剤としてポリオキシエチレン鎖を有する反応性乳化剤を一部または全部使用することにより、耐ブロッキング性を低下させることなく、耐凍害性に優れた塗膜を形成することができる。

(3) 本発明のミニエマルジョン重合時に、特定の分子量のポリ(メタ)アクリレートと共存させることにより、耐凍害性を低下させることなく耐ブロッキング性に優れた塗膜を形成することができる。

【0009】(A) ポリオルガノシロキサン

本発明の水系分散体を構成する(A)ポリオルガノシロキサンとは、上記一般式(1)で表されるオルガノシランの加水分解・縮合物である。本発明の水系分散体を構成する(A)成分におけるオルガノシラン(以下「オルガノシラン(1)」ともいう)は、一般に、下記一般式(1)で表される。



(式中、 R^1 は同一または異なり、水素原子、フェニル基または炭素数1~8の1価の有機基、 R^2 は同一または異なり、水素原子、炭素数1~5のアルキル基または炭素数1~6のアシル基、 n は2~4の整数である。)

【0010】上記オルガノシラン(1)の加水分解物は、オルガノシランに2~4個含まれる上記一般式

(1)でいうところの OR^2 基がすべて加水分解されている必要はなく、例えば、1個だけが加水分解されているもの、2個以上が加水分解されているもの、あるいはこれらの混合物であってもよい。また、上記オルガノシラン(1)の縮合物は、オルガノシランの加水分解物のシラノール基が縮合して $Si-O-Si$ 結合を形成したものであるが、本発明では、シラノール基がすべて縮合している必要はなく、僅かな一部のシラノール基が縮合したもの、縮合の程度が異なっているものの混合物などをも包含した概念である。

【0011】一般式(1)において、 R^1 の炭素数1~8の1価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、2-エチルヘキシル基などのアルキル基；アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、パレリル基、ベンゾイル基、トリオイル基、カプロイル基などのアシル基；ビニル基、アリル基、シクロヘキシル基、フェニル基、エポキシ基、グリシジル基、(メタ)アクリルオキシ基、ウレイド基、アミド基、フルオロアセトアミド基、イソシアナート基などのほか、これらの基の置換誘導体などを挙げることができる。

【0012】 R^1 の置換誘導体における置換基としては、例えば、ハロゲン原子、置換もしくは非置換のアミノ基、水酸基、メルカプト基、イソシアナート基、グリ

シドキシ基、3, 4-エポキシシクロヘキシル基、(メタ)アクリルオキシ基、ウレイド基、アンモニウム塩基などを挙げることができる。ただし、これらの置換誘導体からなる R^1 の炭素数は、置換基中の炭素原子を含めて8以下である。一般式(1)中に、 R^1 が2個存在するときは、相互に同一でも異なってもよい。

【0013】また、 R^1 の炭素数1~5のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基などを挙げることができる。炭素数1~6のアシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、パレリル基、カプロイル基などを挙げることができる。一般式(1)中に複数個存在する R^1 は、相互に同一でも異なってもよい。

【0014】このようなオルガノシランの具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ- n -プロポキシシラン、テトラ- i -プロポキシシラン、テトラ- n -ブトキシシランなどのテトラアルコキシシラン類(以上、 $n=4$ の場合)；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、 n -プロピルトリメトキシシラン、 n -プロピルトリエトキシシラン、 i -プロピルトリメトキシシラン、 i -プロピルトリエトキシシラン、 n -ブチルトリメトキシシラン、 n -ブチルトリエトキシシラン、 n -ペンチルトリメトキシシラン、 n -ヘキシルトリメトキシシラン、 n -ヘプチルトリメトキシシラン、 n -オクチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリ

ルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシランなどのトリアルコキシシラン類(以上、 $n=3$ の場合);ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジ- n -プロピルジメトキシシラン、ジ- n -プロピルジエトキシシラン、ジ- i -プロピルジメトキシシラン、ジ- i -プロピルジエトキシシラン、ジ- n -ブチルジメトキシシラン、ジ- n -ブチルジエトキシシラン、ジ- n -ペンチルジメトキシシラン、ジ- n -ペンチルジエトキシシラン、ジ- n -ヘキシルジメトキシシラン、ジ- n -ヘキシルジエトキシシラン、ジ- n -ヘプチルジメトキシシラン、ジ- n -ヘプチルジエトキシシラン、ジ- n -オクチルジメトキシシラン、ジ- n -オクチルジエトキシシラン、ジ- n -シクロヘキシルジメトキシシラン、ジ- n -シクロヘキシルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどのジアルコキシシラン類(以上、 $n=2$ の場合)のほか、メチルトリアセチルオキシシラン、ジメチルジアセチルオキシシランなどを挙げる事ができる。

【0015】これらのうち、好ましく用いられるのは、トリアルコキシシラン類、ジアルコキシシラン類であり、また、トリアルコキシシラン類としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシランが好ましく、さらに、ジアルコキシシラン類としては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランが好ましい。

【0016】なお、本発明のミニエマルジョン重合に用いられる(A')成分は、オルガノシラン(1)、該オルガノシランの加水分解物および該オルガノシランの縮合物から選ばれる少なくとも1種である。すなわち、(A')成分は、これら3種のうちの1種だけでもよいし、任意の2種の混合物であってもよいし、3種類すべてを含んだ混合物であってもよい。本発明においては、オルガノシランと、オルガノシランの縮合物とが混合されて用いられることが好ましい。本発明の水系分散体においては、オルガノシランとその縮合物とを共縮合することにより、硬度、耐薬品性、耐候性、成膜性、透明性、耐クラック性などの特性に優れた被膜を形成するのである。また、乳化後にビニル化合物が重合する際の重合安定性が著しく向上し、高固形分で重合できるために工業化が容易であるという利点もある。

【0017】オルガノシランの縮合物は、オルガノシランを予め加水分解・縮合させて、オルガノシランの縮合物として使用する。この際、縮合物を調製する際に、オルガノシランに適量の水、および必要に応じて、有機溶剤を添加することにより、オルガノシランを加水分解・縮合させることが好ましい。ここで、水の使用量は、オ

ルガノシラン1モルに対して、通常、1.2~3.0モル、好ましくは1.3~2.0モル程度である。

【0018】また、この際、必要に応じて用いられる有機溶剤としては、オルガノシランの縮合物や後記(B)成分を均一に混合できるものであれば特に限定されないが、例えば、アルコール類、芳香族炭化水素類、エーテル類、ケトン類、エステル類などを挙げる事ができる。これらの有機溶剤のうち、アルコール類の具体例としては、メタノール、エタノール、 n -プロピルアルコール、 i -プロピルアルコール、 n -ブチルアルコール、 sec -ブチルアルコール、 t -ブチルアルコール、 n -ヘキシルアルコール、 n -オクチルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレンモノメチルエーテルアセテート、ジアセトンアルコールなどを挙げる事ができる。

【0019】また、芳香族炭化水素類の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどを、エーテル類の具体例としては、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどを、ケトン類の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトンなどを、エステル類の具体例としては、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、炭酸プロピレンなどを挙げる事ができる。これらの有機溶剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。なお、上記縮合物中に有機溶媒を含む場合には、後記する縮合・重合反応の前に、この有機溶媒を水系分散体から除去しておくこともできる。

【0020】本発明の(A')成分に用いられる縮合物のポリスチレン換算重量平均分子量(以下「Mw」という)は、好ましくは、800~100,000、さらに好ましくは、1,000~50,000である。

【0021】また、(A)ポリオルガノシロキサン〔(A')成分として用いられるオルガノシランの加水分解・縮合物を含む〕の市販品には、三菱化学(株)製のMKCシリケート、コロコート社製のエチルシリケート、東レ・ダウコーニング社製のシリコンレジン、東芝シリコン(株)製のシリコンレジン、信越化学工業(株)製のシリコンレジン、ダウコーニング・アジア(株)製のヒドロキシル基含有ポリジメチルシロキサン、日本ユニカ(株)製のシリコンオリゴマーなどがあり、これらをそのまま、または縮合させて使用してもよい。このポリオルガノシロキサンの市販品のより具体的な製品名としては、東レ・ダウコーニング・シリコン社製の「SX101」、「SR2402」、信越化学工業(株)製の「X40-9220」、「X40-9225」、「KC89」、東レ・ダウコーニング・シリコー

ン社製の「DC3037」、「DC3074」、「SH6018」、「DC6-2230」などが挙げられ、好適に使用することができる。

【0022】なお、(A')成分として、オルガノシランとその縮合物とを用いる場合、両者の混合割合は、オルガノシラン(完全加水分解縮合物換算)が95~5重量%、好ましくは90~10重量%、その縮合物(完全加水分解縮合物換算)が5~95重量%、好ましくは10~90重量%[ただし、オルガノシラン+縮合物=100重量%]である。縮合物が5重量%未満では、(A')成分を含有する混合物の乳化が難しく、また乳化後に(B')ラジカル重合性単量体成分の重合安定性が低下し、さらに乳化後のエマルジョンの安定性が低下する場合があり好ましくない。一方、95重量%を超えると、オルガノシラン成分の割合が少なくなりすぎて、得られる有機無機複合体の成膜性が低下し好ましくない。ここで、上記完全加水分解縮合物とは、オルガノシランのR²O-基が100%加水分解してSiOH基となり、さらに完全に縮合してシロキサン構造になったものをいう。

【0023】(B)アクリル系ポリマー

(B)アクリル系ポリマーに用いられるアクリル系単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、i-アミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸のエステル類；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどの水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル類；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートなどの多官能性(メタ)アクリル酸エステル類；トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ペンタデカフルオロオクチル(メタ)アクリレートなどのフッ素原子含有

(メタ)アクリルエステル類；2-アミノエチル(メタ)アクリレート、2-アミノプロピル(メタ)アクリレート、3-アミノプロピル(メタ)アクリレート、などのアミノ基含有(メタ)アクリルエステル類；グリシジル(メタ)アクリレートなどのエポキシ基含有(メタ)アクリル酸エステル類などの(メタ)アクリル化合物が挙げられる。

【0024】上記アクリル系単量体としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル類が特に好ましい。さらに好ましくは、メチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、2-ヒドロキシエチルメタクリレートである。

【0025】そのほか、(B')ラジカル重合性単量体成分には、スチレン、 α -メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メトキシスチレン、2-ヒドロキシメチルスチレン、4-エチルスチレン、4-エトキシスチレン、3,4-ジメチルスチレン、3,4-ジエチルスチレン、2-クロロスチレン、3-クロロスチレン、4-クロロ-3-メチルスチレン、4-t-ブチルスチレン、2,4-ジクロロスチレン、2,6-ジクロロスチレン、1-ビニルナフタレンなどの芳香族ビニル単量体；ジビニルベンゼンなどの上記以外の多官能性単量体；

【0026】(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N,N'-メチレンビスアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、マレイン酸アミド、マレイミドなどの酸アミド化合物；アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物；4-(メタ)アクリロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルアミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルオキシ-1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジンなどのピペリジン系モノマー；そのほかジカプロラクトンなどを含有していてもよい。

【0027】また、上記(B')単量体成分には、官能基を有するラジカル重合性単量体として、例えば、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの上記以外の不飽和カルボン酸；無水マレイン酸、無水イタコン酸などの不飽和カルボン酸無水物；N-メチロールビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテルなどの上記以外の水酸基含有ビニル系単量体；2-アミノエチルビニルエーテルなどのアミノ基含有ビニル系単量体；1,1,1-トリメチルアミン(メタ)アクリルイミド、1-メチル-1-エチルアミン(メタ)アクリルイミド、1,1-ジメチル-1-(2-ヒドロキシプロ

ビル)アミン(メタ)アクリルイミド、1,1-ジメチル-1-(2'-フェニル-2'-ヒドロキシエチル)アミン(メタ)アクリルイミド、1,1-ジメチル-1-(2'-ヒドロキシ-2'-フェノキシプロピル)アミン(メタ)アクリルイミドなどのアミンイミド基含有ビニル系単量体;アリルグリシジルエーテルなどの上記以外のエポキシ基含有ビニル系単量体などを挙げることができる。

【0028】さらに、(B')単量体成分には、①ジアルキルアミド基を有するラジカル重合性単量体、②ジアルキルアミノ基を有するラジカル重合性単量体および③ポリオキシエチレン基を有するラジカル重合性単量体から選ばれる少なくとも1種を含むものが好ましい。(B')単量体成分として、このような特定の官能基を有するラジカル重合性単量体を共重合することにより、耐ブロッキング性を低下させることなく、耐凍害性に優れた塗膜を形成することができる。

【0029】ここで、①ジアルキルアミド基を有するラジカル重合性単量体としては、N,N-ジアルキル(メタ)アクリルアミド、例えば、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N,N-ジ(n-プロピル)アクリルアミド、N,N-ジ(i-プロピル)アクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N,N-ジエチルメタクリルアミド、N,N-ジ(n-プロピル)メタクリルアミド、N,N-ジ(i-プロピル)メタクリルアミドなどが挙げられ、好ましくは、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N,N-ジエチルメタクリルアミドである。

【0030】また、②ジアルキルアミノ基を有するラジカル重合性単量体としては、2-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、3-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレートなどのアミノアルキル基含有(メタ)アクリレート類などが挙げられ、好ましくは、2-ジメチルアミノエチルアクリレート、2-ジメチルアミノエチルメタクリレート、2-ジメチルアミノエチルメタクリレートである。

【0031】さらに、③ポリオキシエチレン基を有するラジカル重合性単量体としては、ポリオキシエチレン鎖を有するアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルが好ましく、具体例としては、ブレンマーPE-90、PE-200、PE-350、PME-100、PME-200、PME-400、AE-350〔以上、日本油脂(株)製〕、MA-30、MA-50、MA-100、MA-150、RA-1120、RA-2614、RMA-564、RMA-568、RMA-1114、MPG130-MA〔以上、日本乳化剤(株)製〕

などが挙げられる。ここで、ポリオキシエチレン鎖のオキシエチレン単位は2~30が好ましい。2未満では、耐凍害性の改良効果が劣り、一方、30を超えると、塗膜が軟らかくなり、耐ブロッキング性に劣る。

【0032】(B')単量体成分中に、上記アクリル系単量体以外の他のラジカル重合性単量体、特に上記①~③の特定の官能基を有するラジカル重合性単量体を併用することにより、エマルジョンの機械的安定性が向上し、顔料分散性が良好になるとともに、耐ブロッキング性を低下させることなく、耐凍害性に優れた塗膜を形成することができる。(B')成分中における上記特定の官能基を有するラジカル重合性単量体の含有量は、通常、10重量%以下、好ましくは0.5~5重量%程度である。

【0033】本発明の水系分散体における(B)アクリル系ポリマーのガラス転移温度は、-20℃~80℃、好ましくは5~60℃である。ガラス転移温度がこの範囲にあることにより、耐ブロッキング性/耐凍害性のバランスに優れるという効果が得られる。このガラス転移温度は、モノマーの種類、比率を変えることにより、容易に調整することができる。

【0034】本発明の水系分散体における(A)成分と(B)成分との割合は、(A)成分の合計量(完全加水分解縮合物換算)が、5~80重量部、好ましくは10~80重量部、(B)成分が95~20重量部、好ましくは90~20重量部〔ただし、(A)+(B)=100重量部〕である。ここで、(A)成分の重量部xは、オルガノシラン(1)が完全に加水分解・縮合した状態での重量部とする。ただし、本発明の水系分散体に含まれる複合粒子中においては、必ずしもオルガノシラン(1)が完全に加水分解・縮合している必要はなく、通常、加水分解していないアルコキシ基や縮合していないシラノール基を含有している。加水分解していないアルコキシ基や縮合していないシラノール基は、塗装後、脱アルコール反応や脱水反応して耐候性の良好な塗膜を形成する。(A)成分の重量部xが5重量部未満では、耐候性に劣り、一方、80重量部を超えると密着性に劣る。

【0035】また、本発明の水系分散体において、上記(A)成分を構成する一般式(1)で表されるオルガノシラン中のnは、(A)成分の前駆体を想定したオルガノシラン1分子中のアルコキシシリル基の数を表す。重合性オルガノシラン1分子中のアルコキシシリル基の数としては、2,3,4があり得る。これらのオルガノシラン(1)を1種類以上組み合わせて加水分解・縮合したものと、(A)成分中のSi原子1個あたりのアルコキシシリル基の平均量がnである。本発明の水系分散体においては、(A)成分(完全加水分解縮合物換算)の重量部xと(A)成分を構成する上記一般式

(1)のnは、下記式(2)、好ましくは下記式(2)

を満たす必要がある。

$$(-0.005x+2.6) \leq n \leq (-0.005x+3.3) \quad \dots (2)$$

$$(-0.005x+2.8) \leq n \leq (-0.005x+3.1) \quad \dots (2)$$

ここで、 n は、上記したように、(A)成分中のSi原子1個あたりのアルコキシシリル基の平均量である。 n が $(-0.005x+2.6)$ 未満では、耐ブロッキング性に劣り、一方、 $(-0.005x+3.3)$ を超えると、耐凍害性、耐クラック性に劣る。

【0036】水系分散体の調製

本発明の水系分散体は、水などの水性媒体中で、

(A')一般式(1)で表されるオルガノシラン、その加水分解物およびその縮合物の群から選ばれた少なくとも1種、(B')上記(B)アクリル系ポリマーを構成するアクリル系単量体を含むラジカル重合性単量体成分、ならびに(C)乳化剤を混合してエマルジョン化するとともに、(A')成分の加水分解・縮合を進めたのち、エマルジョンの平均粒子径を $0.5\mu\text{m}$ 以下に微細化し、次いで、(D)ラジカル重合開始剤を加えて、上記(B')単量体成分をラジカル重合することにより得られる。

【0037】(C)乳化剤

乳化剤として用いられる界面活性剤としては、例えばアルキル硫酸エステル塩、アルキルアリール硫酸エステル塩、アルキルリン酸エステル塩、脂肪酸塩などのアニオン系界面活性剤；アルキルアミン塩、アルキル四級アミン塩などのカチオン系界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ブロック型ポリエーテルなどのノニオン系界面活性剤；カルボン酸型（例えば、アミノ酸型、ペタイン酸型など）、スルホン酸型などの両性界面活性剤、商品名で、ラテムルS-180A〔花王（株）製〕、エレミノールJS-2〔三洋化成（株）製〕、アクアロンHS-10〔第一工業製薬（株）製〕、アデカリアソープSE-10N〔旭電化工業（株）製〕、Antox MS-60〔日本乳化剤（株）製〕などの反応性乳化剤などのいずれでも使用可能である。特に、反応性乳化剤を用いると、耐候性、耐水性に優れ好ましい。

【0038】上記反応性乳化剤としては、ポリオキシエチレン鎖を有する反応性乳化剤が特に好ましい。ここで、ポリオキシエチレン鎖を有する反応性乳化剤とは、1分子中に①炭素数8以上のアルキル基などの疎水基と、②ポリオキシエチレン鎖を含む親水基と、③ラジカル重合性不飽和2重結合を有する乳化剤をいう。ポリオキシエチレン鎖は、末端がスルホネートなどでエステル化されていてもよい。

【0039】ポリオキシエチレン鎖を有する反応性乳化剤のうち、末端がエステル化されていないものとしては、例えば、アデカリアソープNE-20、NE-3

0、NE-40〔製品名、旭電化工業（株）製〕などの α -[1-[(アリルオキシ)メチル]-2-(ノニルフェノキシ)エチル]- ω -ヒドロキシポリオキシエチレン、またはアクアロンRN-10、RN-20、RN-30、RN-50〔製品名、第一工業製薬（株）製〕などのポリオキシエチレンアルキルプロベニルフェニルエーテルなどの反応性ノニオン型界面活性剤といわれる、エチレン性不飽和単量体と共重合可能なノニオン型界面活性剤が挙げられる。

【0040】また、ポリオキシエチレン鎖を有する反応性乳化剤のうち、末端がエステル化されているものとしては、例えば、エレミノールJS-2、JS-5〔製品名、三洋化成（株）製〕、ラテムルS-120、S-180A、S-180〔製品名、花王（株）製〕、アクアロンHS-10〔製品名、第一工業製薬（株）製〕、アデカリアソープSE-1025N〔製品名、旭電化工業（株）製〕などが挙げられる。特に、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどの非反応性の乳化剤と、上記反応性乳化剤とを併用することにより、重合安定性と耐候性をバランスさせることができる。以上の乳化剤は、1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

【0041】乳化剤の使用量は、(A')成分（完全加水分解縮合物換算）と(B')成分の合計量100重量部に対し、通常、0.1～5重量部、好ましくは0.2～4重量部、さらに好ましくは0.5～2重量部である。0.1重量部未満では、乳化が充分でなく、また、加水分解・縮合およびラジカル重合時の安定性が低下し好ましくない。一方、5重量部を超えると、泡立ちが問題となり好ましくない。

【0042】なお、本発明の水系分散体の製造には、水性媒体として、通常、水が用いられる。水は、あらかじめ添加された(A')成分の水系の混合液中に存在する水であってもよく、あるいは、(A')成分の混合物にさらに(C)乳化剤とともに添加される水であってもよい。水の使用量は、(A')成分（完全加水分解縮合物換算）および(B')成分の合計量100重量部に対し、通常、50～2,000重量部、好ましくは80～1,000重量部、さらに好ましくは100～500重量部である。50重量部未満では、乳化が困難であったり、乳化後のエマルジョンの安定性が低下したりするため、好ましくない。一方、2,000重量部を超えると、生産性が低下するため好ましくない。

【0043】加水分解触媒

なお、本発明の水性分散体を調製するには、通常、(A')成分の加水分解・縮合反応を促進する触媒が用いら

れる。加水分解触媒を使用することにより、上述のとおり、ラジカル重合中の安定性が向上するとともに、使用される(A')成分の重縮合反応により生成されるポリシロキサン樹脂の分子量が大きくなり、強度、長期耐久性などに優れた塗膜を得ることができ、かつ塗膜の厚膜化や塗装作業も容易となる。

【0044】このような加水分解触媒としては、酸性化合物、アルカリ性化合物、塩化合物、アミン化合物、有機金属化合物および/またはその部分加水分解物(以下、有機金属化合物および/またはその部分加水分解物をまとめて「有機金属化合物等」という)が好ましい。上記酸性化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、酢酸、塩酸、硫酸、リン酸、アルキルチタン酸、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、フタル酸などを挙げることができ、好ましくは、酢酸、ドデシルベンゼンスルホン酸である。また、上記アルカリ性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどを挙げることができ、好ましくは、水酸化ナトリウムである。また、上記塩化合物としては、例えば、ナフテン酸、オクチル酸、亜硝酸、亜硫酸、アルミン酸、炭酸などのアルカリ金属塩などを挙げることができる。

【0045】また、上記アミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ピペリジン、ピペラジン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、エタノールアミン、トリエチルアミン、3-アミノプロピル・トリメトキシシラン、3-アミノプロピル・トリエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)-アミノプロピル・トリメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)-アミノプロピル・トリエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)-アミノプロピル・メチル・ジメトキシシラン、3-アミノプロピル・トリメトキシシランや、アルキルアミン塩類、四級アンモニウム塩類のほか、エポキシ樹脂の硬化剤として用いられる各種変性アミンなどを挙げることができ、好ましくは、3-アミノプロピル・トリメトキシシラン、3-アミノプロピル・トリエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)-アミノプロピル・トリメトキシシランである。

【0046】また、上記有機金属化合物等としては、例えば、下記一般式(3)で表される化合物(以下「有機金属化合物(3)」という)、同一のスズ原子に結合した炭素数1~10のアルキル基を1~2個有する4価スズの有機金属化合物(以下「有機スズ化合物」という)、あるいは、これらの化合物の部分加水分解物などを挙げることができる。

【0047】

$M(OR^s), (R^tCOCHCOR^s),$

... (3)

〔式中、Mはジルコニウム、チタンまたはアルミニウムを示し、 R^s および R^t は、同一または異なって、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基などの炭素数1~6の1価の炭化水素基を示し、 R^s は、 R^s および R^t と同様の炭素数1~6の1価の炭化水素基のほか、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ラウリルオキシ基、ステアリルオキシ基などの炭素数1~16のアルコキシ基を示し、rおよびsは0~4の整数で、 $(r+s) = (Mの原子価)$ である。〕

【0048】有機金属化合物(3)の具体例としては、(イ)テトラ-n-ブトキシジルコニウム、トリ-n-ブトキシ・エチルアセトアセテートジルコニウム、ジ-n-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、n-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(n-プロピルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(アセチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(エチルアセトアセテート)ジルコニウムなどの有機ジルコニウム化合物；

【0049】(ロ)テトラ-i-プロポキシチタニウム、ジ-i-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタニウム、ジ-i-プロポキシ・ビス(アセチルアセテート)チタニウム、ジ-i-プロポキシ・ビス(アセチルアセトン)チタニウムなどの有機チタン化合物；

(ハ)トリ-i-プロポキシアルミニウム、ジ-i-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、ジ-i-プロポキシ・アセチルアセトナートアルミニウム、i-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、i-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)アルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(アセチルアセトナート)アルミニウム、モノアセチルアセトナート・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウムなどの有機アルミニウム化合物；などを挙げることができる。

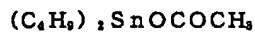
【0050】これらの有機金属化合物(3)およびその部分加水分解物のうち、トリ-n-ブトキシ・エチルアセトアセテートジルコニウム、ジ-i-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタニウム、ジ-i-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、あるいは、これらの化合物の部分加水分解物が好ましい。

【0051】また、有機スズ化合物の具体例としては、

(C_4H_9)₄Sn(OCOC₁₁H₂₃)₂、(C_4H_9)₄;

17

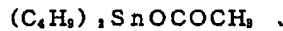
$\text{Sn}(\text{OCOCH}=\text{CHCOOCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{OCOCH}=\text{CHCOOCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{17})_2\text{Sn}(\text{OCOC}_6\text{H}_{17})_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{17})_2\text{Sn}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{17})_2\text{Sn}(\text{OCOCCH}=\text{CHCOOCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{17})_2\text{Sn}(\text{OCOCCH}=\text{CHCOOC}_6\text{H}_{17})_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{17})_2\text{Sn}(\text{OCOCCH}=\text{CHCOOC}_{11}\text{H}_{23})_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{17})_2\text{Sn}(\text{OCOCCH}=\text{CHCOOC}_{17}\text{H}_{35})_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{17})_2\text{Sn}(\text{OCOCCH}=\text{CHCOOC}_{19}\text{H}_{39})_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{17})_2\text{Sn}(\text{OCOCCH}=\text{CHCOOC}_{21}\text{H}_{43})_2$



|

O

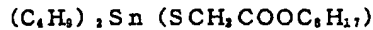
|



$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{OCONa})_2$ などのカルボン酸型有機スズ化合物；

【0052】 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COOC}_6\text{H}_{17})_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_6\text{H}_{17})_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{17})_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COOC}_6\text{H}_{17})_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{17})_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_6\text{H}_{17})_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{17})_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COOC}_{11}\text{H}_{23})_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{17})_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_{11}\text{H}_{23})_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{SCOCH}=\text{CHCOOC}_6\text{H}_{17})_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{17})_2\text{Sn}(\text{SCOCH}=\text{CHCOOC}_6\text{H}_{17})_2$ 、

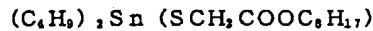
【0053】



|

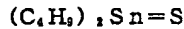
O

|



などのメルカプチド型有機スズ化合物；

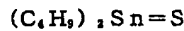
【0054】 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}=\text{S}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{17})_2\text{Sn}=\text{S}$ 、



|

S

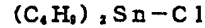
|



などのスルフィド型有機スズ化合物；

【0055】 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{17})_2\text{SnCl}_2$ 、

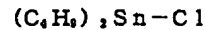
18



|

S

|



などのクロライド型有機スズ化合物； $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnO}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{17})_2\text{SnO}$ などの有機スズオキシドや、これらの有機スズオキシドとシリケート、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フタル酸ジオクチルなどのエステル化合物との反応生成物；などを挙げる事ができる。

【0056】なお、加水分解触媒として、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸を使用すると、

(B')成分として共重合することから、耐候性、耐水性を劣化させることがないという効果が得られる。

【0057】加水分解触媒の使用量は、上記(A')成分(完全加水分解縮合物換算)および(B')成分の合計100重量部に対して、通常、0.01~5重量部、好ましくは0.1~5重量部、さらに好ましくは0.1~3重量部である。0.01重量部未満では、(A)成分の加水分解、縮合反応が不十分な場合があり、一方、5重量部を超えると、水系分散体の保存安定性が低下したり、塗膜にクラックが発生しやすくなる傾向がある。

【0058】(D)ラジカル重合開始剤

縮合・重合反応に際しては、ラジカル重合開始剤が用いられる。ラジカル重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、過酸化水素、t-ブチルハイドロパーオキシド、t-ブチルパーオキシマレイン酸、コハク酸パーオキシド、2,2'-アゾビス[2-N-ベンジルアミノ]プロパン塩酸塩などの水溶性開始剤；ベンゾイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、クミルパーオキシネオデカノエート、クミルパーオキシオクトエート、アゾビスイソブチロニトリルなどの油溶性開始剤；酸性亜硫酸ナトリウム、ロンガリット、アスコルビン酸などの還元剤を併用したレドックス系開始剤などが使用できる。これらの(D)成分のなかでも、重合安定性の面から、水溶性開始剤が好ましい。これらのラジカル重合開始剤の使用量は、(A')成分(完全加水分解縮合物換算)および(B')成分の合計100重量部に対して、0.01~5重量部、好ましくは0.05~4重量部、さらに好ましくは0.1重量部~3重量部である。0.01重量部未満では、ラジカル重合反応が途中で失活することがあり、一方、5重量部を超えると、耐候性に劣る場合がある。

【0059】(E)光安定剤

本発明の水系分散体には、上記エマルジョン化に際し、

(E)実質的に水に不溶の光安定剤を含有させてもよい。

50 い。本発明では、通常の乳化重合では、重合時に導入で

きないような、水に溶解しにくい光安定化剤をミニエマルジョン重合により本発明の複合粒子中に導入することができ、結果として耐候性の優れた塗膜を形成することができる。ここで「実質的に水に不溶」とは、水への溶解度が0.1重量%以下、好ましくは0.01重量%以下であることをいう。このような光安定化剤は、塗膜を屋外で暴露したときに雨による光安定化剤の流出がなくなり、耐候性が向上する。

【0060】上記(E)成分としては、ヒンダードアミン系光安定化剤が挙げられ、その具体例としては、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、テトラキシ(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレートなどのヒンダードアミン系光安定化剤が挙げられる。

【0061】また、(E)成分であるヒンダードアミン系光安定化剤としては、塩基性が低いものが好ましく、具体的には塩基定数(pKb)が8以上のものが好ましい。具体的には、1-[2-[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピニルオキシ]エチル]-4-[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピニルオキシ]-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、ビス(1-オクトキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート【TINUVIN123(製品名、日本チバガイギー(株)製)、8-アセチル-3-ドデシル-7,7,9,9-テトラメチル-1,3,8-トリアザスピロ[4,5]デカン-2,4-ジオンなどが挙げられる。

【0062】これらの(E)光安定化剤のうち、好ましくは、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)サクシネート、ビス(2,2,6,6-テトラメチルピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)2-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-ブチルマロネート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケートとメチル-1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル-セバケートの混合物(日本チバガイギー(株)製、製品名:TINUVIN292)、ビス(1-オクトキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、TINUVIN123(製品名、日本チバガイギー(株)製)のほか、1-[2-[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピニルオキシ]エチル]-4-[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピニルオキシ]-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、8-アセチル-3-ドデシル-7,7,9,9-テトラメチル-1,

3,8-トリアザスピロ[4,5]デカン-2,4-ジオンが挙げられる。

【0063】(E)光安定化剤の使用量は、(A')成分(完全加水分解縮合物換算)および(B')成分の合計100重量部に対して、0.1~10重量部、好ましくは0.2~5重量部、さらに好ましくは0.5~3重量部である。0.1重量部未満では、耐候性向上効果が低く、一方、10重量部を超えると、表面にタック感が出て汚れやすく、また、耐ブロッキング性が低下することがある。

【0064】(F)ポリ(メタ)アクリレート

また、本発明の水系分散体には、上記エマルジョン化に際し、(F)ポリスチレンの重量平均分子量が1,000~10,000、好ましくは1,000~5,000のポリ(メタ)アクリレートを含有させてもよい。本発明のミニエマルジョン重合時に特定の分子量のポリ(メタ)アクリレートを共存させることにより、耐凍害性を低下させることなく耐ブロッキング性に優れた塗膜を形成することができる。ここで、上記(F)ポリ(メタ)アクリレートとしては、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどの(メタ)アクリル酸エステル類を、必要に応じて、ドデシルメルカプタンなどの連鎖移動剤とともに溶液重合することにより得られる。(F)成分としては、ヒドロキシエチルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、シロキサン基を含む(メタ)アクリレートなどの官能基を含んでもよい。(F)成分としては、工業的には綜研化学製「アクトフローUT-300」(分子量3,800)、「アクトフローUMB-1001」(分子量1,500)、「アクトフローUME-1001」(分子量2,000)、「アクトフローCBL-3098」(分子量4,000)などが挙げられる。(F)成分のポリスチレン換算の重量平均分子量が1,000未満では、耐ブロッキング性の向上に効果なく、一方、10,000を超えると、粒子径が大きくなり、耐候性、密着性が劣ることがある。

【0065】(F)ポリ(メタ)アクリレートの使用量は、(A')成分(完全加水分解縮合物換算)および(B')成分の合計100重量部に対して、0.1~10重量部、好ましくは0.2~5重量部、さらに好ましくは0.5~3重量部である。0.1重量部未満では、耐ブロッキング性の向上に効果がなく、一方、10重量部を超えると、粒子径が大きくなり、耐候性、密着性が劣ることがある。

【0066】ところで、高分子エマルジョンを製造する場合、多くは乳化重合で製造される。乳化重合は、通常数μm~数mmの大きな単量体の油滴から、単量体分子が水性溶媒中を通過して、数nmの乳化剤ミセルへ移動しつつ重合が進行し、最終的に数百nmの粒径の重合体粒子が生成する。これに対し、本発明におけるミニエマル

ジョン重合は、所望の粒径に予め単量体油滴を微細乳化しておき、その粒径のまま重合を進行・完了させる方法であり、単量体分子の移動が必要ないことから、特に疎水性のモノマーを重合させる場合に用いられる重合方法である。本発明の高耐久性エマルジョンは、ミニエマルジョン重合でラジカル重合することで、より多くのポリオルガノシロキサンを含むエマルジョンを重合安定性よく重合することができる。

【0067】すなわち、本発明の水系分散体は、上記(A')～(B')成分および(C)成分、あるいは、(A')～(B')成分および(C)成分ならびに(E)および/または(F)成分を混合してエマルジョン化するとともに、(A')成分の加水分解を進めたのち(以下「エマルジョン化」ともいう)、エマルジョンの平均粒径を0.5μm以下に微細化し(以下「微細化」ともいう)、次いで、上記(D)ラジカル重合開始剤を加えて、ラジカル重合(ミニエマルジョン重合)を行なうことによって得られる。

【0068】ここで、エマルジョン化の条件としては、上記(A')～(B')成分および(C)成分、あるいは、(A')～(B')成分および(C)成分ならびに(E)および/または(F)成分の混合物が、液体状の温度、圧力下に、目視上、均一な混合状態で攪拌されていけばよい。このエマルジョン化によって、上記の各成分が均一化されて、乳化されるとともに、(A')成分の加水分解が進行する。また、微細化は、高圧ホモジナイザー、超音波、ホモキサーなどの機械的手段を用いて、水系をミニエマルジョン化する。この際、エマルジョンの平均粒径を0.5μm以下、好ましくは0.05～0.2μmとする。0.5μmを超えると、耐水性が劣り好ましくない。

【0069】さらに、ラジカル重合反応では、微細乳化状態で、(A')成分(好ましくはオルガノシランとその縮合物との混合物)の(共)縮合と、(B')単量体成分のラジカル重合とが同時に進行する。なお、(A')成分がオルガノシランとその縮合物との混合物である場合の反応は、上記2種の共縮合のほか、オルガノシランや縮合物がそれぞれ単独で縮合反応する場合も含む。その結果、(A)成分からなるシロキサン成分と(B)成分からなるアクリル系ポリマーが相互貫入網目構造を形成する。また、エマルジョン粒子中で、ポリマーどうしが無溶剤状態で絡み合うため、シロキサン成分中の縮合活性に富むシラノール基の自由度が制限され、その縮合が抑制され、良好な保存安定性が得られる。

【0070】また、この際のラジカル重合反応の反応条件は、温度が、通常、25～100℃、好ましくは40～90℃、反応時間は、通常、0.5～15時間、好ましくは1～8時間である。

【0071】なお、ラジカル重合反応において、(A')成分や(B')成分がカルボキシル基やカルボン酸

無水物基などの酸性基を有する場合には、縮合・重合反応後に、少なくとも1種の塩基性化合物を添加してpHを調節することが好ましい。一方、上記各成分が、アミノ基やアミンイミド基などの塩基性を有する場合には、縮合・重合反応後に、少なくとも1種の酸性化合物を添加してpHを調節することが好ましい。さらに、上記各成分が酸性基と塩基性基とを有する場合には、縮合・重合反応後に、これらの基の割合に応じて、少なくとも1種の塩基性化合物あるいは酸性化合物を添加して、pHを調節することにより、いずれも、得られる水系分散体の親水性を高めて、分散性を向上させることができるとともに、保存時に複合粒子中のシラノール基の縮合反応を防止することができる。

【0072】上記塩基性化合物としては、例えば、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルアミノエタノールなどのアミン類；カセイカリ、カセイソーダなどのアルカリ金属水酸化物などが挙げられる。また、上記酸性化合物としては、例えば、塩酸、リン酸、硫酸、硝酸などの無機酸類；ギ酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸、シュウ酸、くえん酸、アジピン酸、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの有機酸類が挙げられる。上記pH調節時の水系分散体のpH値は、通常、5～10、好ましくは6～7である。

【0073】本発明の水系分散体は、有機無機複合体が水系媒体中に分散しているが、その分散状態は、粒子状あるいは水性ゾル状であることができる。この場合、本発明の有機無機複合体の平均粒径は、通常、0.01～0.5μm、好ましくは0.05～0.2μmである。また、本発明の水系分散体の固形分濃度は、通常、10～60重量%、好ましくは20～50重量%である。この固形分濃度は、通常、上記水の量によって調整される。なお、本発明の水系分散体における水系媒体は、本質的に水からなるが、場合により、アルコールなどの有機溶媒を数重量%程度まで含まれていてもよい。また、本発明の水系分散体中に、上記(A)成分の調製時に必要に応じて用いられる有機溶媒を含む場合には、この有機溶媒を水系分散体から除去しておくこともできる。さらに、本発明の水系分散体中には、必要に応じて、(A)成分の調製時に用いられる上記のような各種有機溶媒を添加することもできる。なお、引火性を持たないようにするために、引火性有機溶媒は、加熱・蒸留などの手段で低減させておくことが望ましい。

【0074】(G)シランカップリング剤

なお、本発明の水系分散体には、(G)シランカップリング剤が配合されていてもよい。(G)シランカップリング剤は、上記(B')単量体成分とラジカル重合可能な重合性不飽和基、および(A)成分と共縮合可能なア

【0082】上記充填材の具体例としては、鉄、銅、ア

ルミニウム、ニッケル、銀、亜鉛、フェライト、カーボンブラック、ステンレス鋼、二酸化ケイ素、顔料用酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化クロム、酸化マンガ、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化コバルト、合成ムライト、水酸化アルミニウム、水酸化鉄、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、クレイ、ケイソウ土、消石灰、石膏、タルク、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、雲母、亜鉛緑、クロム緑、コバルト緑、ビリジアン、ギネー緑、コバルトクロム緑、シェーレ緑、緑土、マンガ、緑、ビグメントグリーン、群青、紺青、ビグメントグリーン、岩群青、コバルト青、セルリアンブルー、ホウ酸銅、モリブデン青、硫化銅、コバルト紫、マルス紫、マンガ紫、ビグメントバイオレット、亜酸化鉛、鉛酸カルシウム、ジंकエロー、硫化鉛、クロム黄、黄土、カドミウム黄、ストロンチウム黄、チタン黄、リサージ、ビグメントエロー、亜酸化銅、カドミウム赤、セレン赤、クロムバーミリオン、ベンガラ、亜鉛白、アンチモン白、塩基性硫酸鉛、チタン白、リトボン、ケイ酸鉛、酸化ジルコン、タングステン白、鉛、亜鉛華、バンチン白、フタル酸鉛、マンガ白、硫酸鉛、黒鉛、ボーン黒、ダイヤモンドブラック、サーマトミック黒、植物性黒、チタン酸カリウムウィスカー、二硫化モリブデンなどを挙げることができる。これらの充填材は、単独または2種以上を混合して使用することができる。充填材の使用量は、上記(A')成分(完全加水分解縮合物換算)および(B')成分の合計量100重量部に対して、通常、300重量部以下である。

【0083】さらに、本発明の水系分散体には、所望により、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリカルボン酸型高分子界面活性剤、ポリカルボン酸塩、ポリリン酸塩、ポリアクリル酸塩、ポリアミドエステル塩、ポリエチレングリコールなどの分散剤；メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類や、ひまし油誘導体、フェロけい酸塩などの増粘剤；炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、亜硝酸アンモニウム、水素化ホウ素ナトリウム、カルシウムアジドなどの無機発泡剤や、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物、ジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホヒドラジンなどのヒドラジン化合物、セミカルバジド化合物、トリアゾール化合物、N-ニトロソ化合物などの有機発泡剤のほか、界面活性剤、チタンカップリング剤、染料などの他の添加剤を配合することもできる。特に、本発明の水系分散体を上塗り用組成物に用いる場合には、耐候性、耐久密着性を向上させる目的で、紫外線吸収剤、紫外線安定剤などを配合してもよい。紫外線吸収剤としては、 ZnO 、 TiO_2 (光触媒機能を

示さないもの)、 CeO_2 などの無機系半導体；サリチル酸系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系、トリアジン系などの有機系紫外線吸収剤が挙げられる。また、紫外線安定剤としては、ビペリジン系などが挙げられる。

【0084】また、本発明の水系分散体のコーティング性をより向上させるためにレベリング剤を配合することができる。このようなレベリング剤のうち、フッ素系のレベリング剤(商品名。以下同様)としては、例えば、ビーエムヘミー(BM-CHEMIE)社のBM1000、BM1100；エフカケミカルズ社のエフカ772、エフカ777；共栄社化学(株)製のフローレンシリーズ；住友スリーエム(株)のFCシリーズ；東邦化学(株)のフルオナルTFシリーズなどを挙げることができ、シリコン系のレベリング剤としては、例えば、ビッケミー社のBYKシリーズ；シュメグマン(Sshmegmann)社のSshmeggoシリーズ；エフカケミカルズ社のエフカ30、エフカ31、エフカ34、エフカ35、エフカ36、エフカ39、エフカ83、エフカ86、エフカ88などを挙げることができる。エーテル系またはエステル系のレベリング剤としては、例えば、日信化学工業(株)のカーフィノール；花王(株)のエマルゲン、ホモゲノールなどを挙げることができる。

【0085】このようなレベリング剤を配合することにより、塗膜の仕上がり外観が改善され、薄膜としても均一に塗布することができる。レベリング剤の使用量は、水系分散体(固形分換算)に対して、好ましくは、5重量%以下、さらに好ましくは3重量%以下である。

【0086】レベリング剤を配合する方法としては、本発明の水系分散体を調製する際に配合してもよく、また塗膜を形成する段階で水系分散体に配合してもよく、さらには水系分散体の調製と塗膜の形成との両方の段階で配合してもよい。

【0087】なお、本発明の水系分散体は、他の樹脂をブレンドしてもよい。他の樹脂としては、アクリルウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル、アクリル樹脂、フッ素樹脂、アクリル樹脂エマルジョン、エポキシ樹脂エマルジョン、ポリウレタンエマルジョン、ポリエステルエマルジョンなどが挙げられる。

【0088】以上のようにして調製された他の成分をも含有する本発明の水系分散体の全固形分濃度は、通常、10~55重量%、好ましくは、15~50重量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。全固形分濃度が55重量%を超えると、保存安定性が低下する傾向がある。

【0089】コーティング材・塗装体

本発明の水系分散体は、そのまま、あるいは、上記のような(G)シランカップリング剤以降の添加剤を配合することによって、コーティング材(塗料)として使用

することができる。なお、これらの本発明の水系分散体は、上塗り用コーティング組成物のほか、下塗り用コーティング組成物としても使用可能である。

【0090】なお、上記コーティング材としては、(B')成分として、アルド基および/またはケト基を含むラジカル重合性単量体を0.5~20重量%、好ましくは1~10重量%使用して得られた水系分散体を用い、塗装前にヒドラジド基を2個以上有する架橋剤を添加したものが好ましい。ここで、アルド基および/またはケト基を含むラジカル重合性単量体としては、例えば、ジ
アセトン(メタ)アクリルアミド、炭素数4~7のビニルアルキルケトン類(例えば、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニル-n-プロピルケトン、ビニル-i-プロピルケトン、ビニル-n-ブチルケトン、ビニル-i-ブチルケトン、ビニル-t-ブチルケトンなど)、ビニルフェニルケトン、ビニルベンジルケトン、ジビニルケトン、ジアセトン(メタ)アクリルリレート、アセトニトリル(メタ)アクリルリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリルリレート-アセチルアセテート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリルリレート-アセチルアセテート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリルリレート-アセチルアセテート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリルリレート-アセチルアセテート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリルリレート-アセチルアセテート、ブタンジオール-1,4-(メタ)アクリルリレート-アセチルアセテートなどが挙げられる。また、ヒドラジド基を2個以上有する架橋剤としては、例えば、しょう酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシンジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジドなどの合計炭素数が2~10、特に4~6のジカルボン酸ジヒドラジド類；クエン酸トリヒドラジド、ニトリロ酢酸トリヒドラジド、シクロヘキサントリカルボン酸トリヒドラジド、エチレンジアミン四酢酸テトラヒドラジドなどの3官能以上のヒドラジド類；エチレン-1,2-ジヒドラジン、プロピレン-1,2-ジヒドラジン、プロピレン-1,3-ジヒドラジン、ブチレン-1,3-ジヒドラジン、ブチレン-1,4-ジヒドラジン、ブチレン-2,3-ジヒドラジンなどの合計炭素数が2~4の脂肪族ジヒドラジン類などの水溶性ジヒドラジンや、これらの多官能性ヒドラジン誘導体の少なくとも一部のヒドラジノ基を、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジアセトンアルコールなどのカルボニル化合物と反応させることによりブロックした化合物(以下「ブロック化多官能性ヒドラジン誘

導体」という)、例えば、アジピン酸ジヒドラジドモノアセトンヒドラゾン、アジピン酸ジヒドラジドジアセトンヒドラゾンなどが挙げられる。この架橋剤の添加量は、ケト基およびアルド基の合計モル数に対し、等モル~0.2モルである。このようなコーティング材を用いると、耐溶剤性に優れる。また、上記コーティング材として、塗装前にシラノール縮合触媒として作用する金属キレート化合物を添加したものも好ましい。ここで、上記金属キレート化合物としては、上記加水分解触媒として例示した有機金属化合物などが挙げられる。この金属キレート化合物の添加量は、本発明の水系分散体(固形分換算)中に、0.01~5重量%である。このようなコーティング材を用いると、硬化時間を短縮することができる。

【0091】本発明の塗装体の構成としては、例えば、基材上に、本発明の水系分散体を含むコーティング材が塗装された構成をとるものが挙げられ、例えば、以下の構成が挙げられる。

①基材(プライマー処理あり、または無し)/本発明の水系分散体(水系分散体単独、水系分散体と他の樹脂とのブレンド)のクリアーまたはエナメル

②基材(プライマー処理あり、または無し)/本発明の水系分散体(水系分散体単独、水系分散体と他の樹脂とのブレンド)のエナメル/本発明の水系分散体(水系分散体単独、水系分散体と他の樹脂とのブレンド)のクリアー

③基材(プライマー処理あり、または無し)/他の樹脂のクリアー、またはエナメル/本発明の水系分散体(水系分散体単独、水系分散体と他の樹脂とのブレンド)のクリアーまたはエナメル

【0092】本発明の水系分散体を含有するコーティング材(塗料)を基材に塗布する際には、いずれの水系分散体の場合も、刷毛、ロールコーター、フローコーター、遠心コーター、超音波コーター、(マイクロ)グラビアコーターなどを用いたり、ディップコート、流し塗り、スプレー、スクリーンプロセス、電着などが挙げられる。

【0093】本発明の水系分散体は、乾燥膜厚として、厚さ0.05~200μm程度の塗膜を形成することができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは、30~200℃程度の温度で、通常、1~60分程度加熱して乾燥することにより、塗膜を形成することができる。

【0094】なお、あらかじめ、本発明の水系分散体あるいは他の塗料を用いて下塗りを施す場合には、乾燥膜厚として、1回塗りでは厚さ0.05~20μm程度、2回塗りでは厚さ0.1~40μm程度の塗膜を形成させることができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは、30~200℃程度の温度で、通常、1~60分程度加熱して乾燥することにより、各種の基材に塗膜を形成することができる。なお、下塗りと上塗りの総計膜厚

は、乾燥膜厚で、通常、0.1~400 μ m、好ましくは、0.2~300 μ m程度である。

【0095】基材

本発明の水系分散体を含有するコーティング材（塗料）を適用しうる基材としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレン-2，6-ナフタレート（PEN）などのポリエステル；ナイロン6、ナイロン6，6などのポリアミド；ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）などのポリオレフィン；ポリカーボネート（PC）、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）などのポリ
10 アクリル；ABS樹脂、AES樹脂、ポリ塩化ビフェニル、ポリビニルアルコール、ポリウレタン、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、エチレンテトラフルオロエチレン（ETFE）などのフッ素系樹脂などのプラスチック成形品やプラスチックフィルムのほか、木材、紙などの有機系基材；鉄、アルミニウム、ステンレスなどの金属基材；セメント、コンクリート、ALC、フレキシブルボード、モルタル、スレート、石膏、セラミックス、レンガなどの無機窯業系基材
20 などが挙げられる。

【0096】これらの基材には、下地調整、密着性向上、多孔質基材の目止め、平滑化、模様付けなどを目的として、予め表面処理を施すこともできる。例えば、プラスト処理、薬品処理、脱脂、火炎処理、酸化処理、蒸気処理、コロナ放電処理、紫外線照射処理、プラズマ処理、イオン処理などを挙げることができる。

【0097】コーティング仕様は、基材の種類や状態、塗布方法によって異なる。例えば、金属系基材の場合、防錆の必要があればプライマーやシーラーなどの下塗り
30 層を設けたり、無機窯業系基材の場合、基材の特性（表面荒さ、含浸性、アルカリ性など）により塗膜の隠蔽性が異なるため、通常、プライマーまたはシーラーを用いる。有機樹脂系基材の場合も、通常、プライマーまたはシーラーを用いる。また、劣化塗膜の再塗装の場合、旧塗膜の劣化が著しいときは、プライマーまたはシーラーを用いる。それ以外の基材、例えば、防錆を必要としない金属、タイルやガラスなどの場合は、用途に応じて下塗り層を設けても設けなくてもよい。

【0098】下塗り層としては、基材またはコーティング組成物との密着性確保、防錆、エフロ防止、水分浸入防止などの目的で用いられる、充填材を含まないプライマーと、上記記載の目的に加えて、塗膜外観の意匠性を付与する目的で用いられる、充填材を含むシーラーとが
40 挙げられる。プライマーおよびシーラーの種類は特に限定されず、基材の種類、使用目的などに応じて選択することができる。下塗り層に用いられるポリマーの種類としては、例えば、アルキド樹脂、アミノアルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂、アクリルシリコン樹脂、アクリルエ

マルジョン、エポキシエマルジョン、ポリウレタンエマルジョン、ポリエステルエマルジョン、アクリルウレタンエマルジョン、アクリルシリコンエマルジョン、ポリシロキサン、その他のシリコン含有エマルジョンなどを挙げることができる。これらのポリマーは、2種類以上をブレンドさせて用いることが好ましく、ブレンドする成分として、前述した水系分散体を用いてもよい。好ましいプライマーの組み合わせとしては、アクリルエマルジョン／水系分散体、アクリルエマルジョン／エポキシエマルジョン、シリコン含有エマルジョン／エポキシエマルジョン、エポキシエマルジョン／アクリルウレタンエマルジョン、アクリルシリコンエマルジョン／エポキシエマルジョン／アクリルエマルジョンなどを挙げることができる。また、これらのポリマーには、厳しい条件での基材と塗膜との密着性が必要な場合、各種の官能基を付与することもできる。このような官能基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、アミド基、アミン基、グリシジル基、アルコキシシリル基、アルキルシリル基、エーテル結合、エステル結合などを
20 挙げることができる。さらに、下塗り層に用いられる樹脂には、硬化促進剤を添加して用いてもよい。アクリル樹脂、ウレタン樹脂などには、前述した水系分散体の任意成分として用いられる（E）加水分解触媒（硬化促進剤）として例示された化合物を用いてもよく、エポキシ樹脂には、一般的なエポキシ硬化剤、具体的には、アミン類、イミダゾール誘導体、酸無水物類、ポリアミド樹脂などが用いられる。

【0099】また、本発明の水系分散体から形成した塗膜の表面には、塗膜の耐摩耗性や光沢をさらに高めることを目的として、例えば、米国特許第3,986,997号明細書、米国特許第4,027,073号明細書などに記載されたコロイダルシリカとシロキサン樹脂との安定な分散液のようなシロキサン樹脂系塗料などからなるクリア層を形成することもできる。

【0100】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。ただし、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものでない。なお、実施例および比較例における各種の測定・評価は、下記の方法により行った。

【0101】（1）耐候性

JIS K5400により、サンシャインウエザーメーターで6,000時間照射試験を実施して、塗膜の外観（割れ、はがれなど）を目視により観察した。変化のないものを“○”とした。

（2）密着性

JIS K5400による碁盤目テスト（ます目100個）により、テープ剥離試験を3回実施し、その平均に拠り、剥離したます目が1個以下の場合を“○”とした。
50

(3) 耐ブロッキング性

コーティング剤を塗装・加熱乾燥後、放冷により45℃まで表面温度を下げてから、直ちに45℃の恒温槽へ塗装体2枚をコーティング面同士を合わせて重ねて水平に置き、3kg/cm²となるように上に重りを乗せ、保管した。24時間後、これを取り出し、放冷により25℃まで基材温度を下げ、2枚の塗装体が手で自然に剥がれ、かつ表面状態に変化のない場合を“○”とした。

(4) 耐凍害性

JIS A6909により、温冷繰り返し試験を実施して、塗膜の外観(割れ、はがれなど)を目視により観察した。変化のないものを“○”とした

【0102】実施例(1)～(4)

*表1に示す各成分を室温条件下で10分間攪拌乳化し、ここに酸性成分を加え、攪拌を続けながら40℃で2時間加水分解・縮合反応を行ったのち、70MPaの圧力で高圧ホモジナイザー〔みずほ工業(株)製、マイクロフルイダイザーM110Y〕で乳化した。この乳化物をセバラブルフラスコに投入し、攪拌しながら、窒素置換後に、ラジカル開始剤(過硫酸カリウム水溶液)を加え、75℃で4時間重合した。重合後、アンモニア水溶液を用いて、系のpH=7.0に調整した。重合結果を併せて表1に示す。

【0103】

【表1】

表1 実施例(1)～(4) (単位は重量部)

| 実施例 | (1) | (2) | (3) | (4) |
|--------------------|------------------------|------|------|------|
| 成分 | | | | |
| (A),(A) | | | | |
| メチルトリメトキシシラン | 0 | 8.1 | 0 | 0 |
| ジメチルジメトキシシラン | 6.5 | 0 | 24.3 | 71.0 |
| トリメトキシシラン | 0 | 3.5 | 0 | 0 |
| X40-9220 | 23.9 | 0 | 52.2 | 52.2 |
| SH6018 | 0 | 5.1 | 0 | 0 |
| (B) | | | | |
| ポリオキシエチレンメタクリレート | 26 | 48 | 15.6 | 9.8 |
| n-ブチルメタクリレート | 5 | 0 | 3.1 | 0 |
| シロキシメタクリレート | 20 | 0 | 12.3 | 7.5 |
| 2-エチルヘキシルメタクリレート | 15 | 25 | 9.4 | 3.8 |
| 2-ヒドロキシエチルメタクリレート | 2.3 | 2.3 | 1.4 | 2.3 |
| ジメチルアクリルアミド | 8 | 0 | 4 | 4 |
| γ-メタクリロキシトリメトキシシラン | 0.7 | 0.7 | 1.2 | 0.2 |
| ジメチルアクリルアミド | 1 | 1 | 0 | 0.2 |
| PE-200 | 0 | 1 | 1 | 0.2 |
| (C) | | | | |
| ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム | 0.3 | 1 | 0.3 | 0.1 |
| アジピン酸ジヒドロジド | 3 | 2 | 3 | 3 |
| (E) | | | | |
| TINUVIN-123 | 1 | 0 | 1.5 | 0 |
| LA-82 | 0.5 | 0.25 | 0.5 | 0.5 |
| 水性媒体 | 水 | 220 | 220 | 220 |
| 酸性成分 | アジピン酸(80%) | 2 | 2 | 2 |
| | ドデシルベンゼンスルホン酸 | 0.3 | 0 | 0.3 |
| 開始剤 | 過硫酸カリウム(8.5%) | 2.0 | 2.0 | 1.0 |
| nの値 | 2.8 | 3.1 | 2.7 | 2.5 |
| xの値 | 20 | 10 | 50 | 70 |
| 重合結果 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 |
| 添加物 | アジピン酸ジヒドロジド 10%水溶液 | 80 | 0 | 40 |
| 添加物 | ジブチル錫ジラウレート 10%水分散体 | 0 | 0 | 0 |
| 評価結果 | 耐水性 | ○ | ○ | ○ |
| | 密着性 | ○ | ○ | ○ |
| | 耐ブロッキング性 | ○ | ○ | ○ |
| | 耐凍害性 | ○ | ○ | ○ |

【0104】TINUVIN-123;チバガイギー社製、ヒンダードアミン系光安定化剤

LA-82;旭電化(株)製、反応性ヒンダードアミン系光安定化剤

X40-9220;信越化学(株)製、メチルトリメトキシシラン10～15分子の加水分解縮合物

SH6018;東レ・ダウコーニング・シリコン(株)製、メチルトリメトキシシランとフェニルトリメトキシシランの完全加水分解縮合物

PE-200;日本油脂(株)製、ブレンマーPE-200、ポリオキシエチレンメタクリレート

【0105】実施例(1)～(4)で得られた水系ポリマー分散体(1)～(4)を用い、この水系ポリマー分散体100重量部に対し、表1に示したとおり、必要に応じてアジピン酸ジヒドロジド(10重量%水溶液)、ジブチル錫ジラウレート(10重量%水分散体)を添加し、混合してコーティング剤(クリヤー)を調製した。

50 JSR(株)製、シリコンアクリルエマルジョンB73

02をワニスとする白エナメル(PWC=40%)を乾燥重量で50g/m² dry塗布したアルミ板に、得られた各コーティング剤を乾燥重量で25g/m² dry塗布し、140℃で4分間加熱して、試験片を作製した。得られた試験片について、各種の評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0106】比較例(1)(ミニエマルジョンでなく通常の乳化重合で重合した例)

表2に示す各成分を混合し、この単量体混合物の30重量%をセバブルフラスコに投入し、攪拌しながら、窒素置換後に、ラジカル重合開始剤(過硫酸カリウム水溶液*10

*液)を加え、75℃で1時間重合した。引き続き、残りの単量体混合物、表1に示す(C')成分をそれぞれ、別々の滴下槽より2時間かけて流入させた。流入の30分目には、目視にて凝集物が発生し始め、流入の終了時にはセバブルフラスコ全体がゲル状に固化した。

比較例(2)~(4)

表2に示す各成分を混合し、実施例と同様に重合、評価した。結果を表2に示す。

【0107】

【表2】

表2 比較例(1)~(4) (単位は重量部)

| 比較例 | | (1) | (2) | (3) | (4) |
|----------|---------------------------|------|------|------|------|
| 成分 | | | | | |
| (A),(A') | アクリロニトリル | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | ジメチルアクリレート | 6.5 | 0 | 19.4 | 0 |
| | ブタジエン | 0 | 20.8 | 0 | 0 |
| | X40-9220 | 23.9 | 20.9 | 11.9 | 10.4 |
| | SE6018 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| (B) | アクリル酸 | 2.6 | 2.6 | 2.6 | 9.8 |
| | n-ブチルアクリレート | 5 | 5 | 5 | 0 |
| | ジブチルアクリレート | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 7.5 |
| | 2-エチルヘキシルアクリレート | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 3.8 |
| | 2-ヒドロキシエチルアクリレート | 2.3 | 2.3 | 2.3 | 2.3 |
| | ジメチルアクリレート | 8 | 8 | 8 | 4 |
| | γ-ブチロラクトン | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.2 |
| | ジメチルアクリレート | 1 | 1 | 1 | 0.2 |
| | FE-200 | 0 | 0 | 0 | 0.2 |
| (C) | ドデシルベンジンスルホン酸 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.1 |
| | 77 剤ア-ブ SE1025N | 3 | 3 | 3 | 3 |
| (E) | TINUVIN-123 | 1 | 1 | 1 | 0 |
| | LA-82 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 水性媒体 | 水 | 220 | 220 | 220 | 220 |
| 酸性成分 | ナリル酸(80%) | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | ドデシルベンジンスルホン酸 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0 |
| 開始剤 | 過硫酸カリウム(3.5%) | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 1.0 |
| n の値 | | 2.8 | 3.3 | 2.4 | 3.0 |
| x の値 | | 20 | 20 | 20 | 70 |
| 重合結果 | | 不良 | 良好 | 良好 | 良好 |
| 添加物 | 77 剤ア-ブ SE1025N 10%水溶液 | - | 80 | 80 | 40 |
| 添加物 | ジブチルヘキサウレート 10%水分散体 | - | 0 | 0 | 10 |
| 評価結果 | 耐候性 | - | ○ | ○ | ○ |
| | 密着性 | - | × | ○ | ○ |
| | 耐ブロッキング性 | - | ○ | × | × |
| | 耐凍害性 | - | × | ○ | ○ |

【0108】

※キング性/耐凍害性バランスに優れ、水系コーティング

【発明の効果】本発明の水系分散体は、従来公知の方法 40 剤として有用である。

では得られなかった耐候性/密着性バランス、耐ブロッ※

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

キーワード(参考)

C 08 F 290/06

C 08 F 290/06

299/02

299/02

C 08 L 83/04

C 08 L 83/04

C 09 D 5/02

C 09 D 5/02

133/00
151/08
183/04

133/00
151/08
183/04

(72)発明者 石附 健二
東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

F ターム(参考) 4J002 BG01W BG04W BG05W BG06W
BG07W BG08W CD19W CP03X
CP06X CP08X CP09X CP14X
HA07
4J011 KA04 KA05 KA09 KA13 KA15
PA99 PC02
4J026 AB44 BA25 BA26 DB04 DB13
GA06
4J027 AC03 AC06 BA04 BA06 BA07
BA08 BA13 BA14 CA10 CB04
CD08
4J038 CG031 CG032 CG141 CG142
CG171 CG172 CH031 CH032
CH041 CH042 CH051 CH052
CH071 CH072 CH121 CH122
CH201 CH202 CH251 CH252
CJ031 CJ032 CJ041 CJ042
CJ131 CJ132 CJ141 CJ142
DL021 DL022 DL031 DL032
DL051 DL052 DL071 DL072
DL081 DL082 DL091 DL092
DL121 DL122 KA04 KA08
KA12 LA02 MA13 MA14 NA03
NA04 NA11 NA12 NA26

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.